



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 40 24 192 A 1

21 Aktenzeichen: P 40 24 192.0
22 Anmeldetag: 30. 7. 90
43 Offenlegungstag: 6. 2. 92

51 Int. Cl.⁵:
C 09 J 133/02
C 08 F 220/06
C 08 F 220/28
C 08 F 220/38
C 08 F 216/20
C 08 F 230/02
C 08 F 2/10
C 08 F 2/30
// (C09J 133/02,
133:06,131:04,129:10,
133:24,133:14,139:06,
125:18,135:02,141:00,
143:02)C09J 9/00

DE 40 24 192 A 1

71 Anmelder:
Uhu GmbH, 7580 Bühl, DE

74 Vertreter:
Jung, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Schirdewahn, J.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:
Engmann, Lothar, Dipl.-Ing. (FH), 7580 Bühl, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 39 14 687 A1
DE 38 26 825 A1
DE 37 37 280 A1
DE 37 28 992 A1
DE 36 42 498 A1
= EP 2 70 891
DE 35 39 469 A1

DE 35 20 507 A1
DE 34 02 447 A1
DE 33 29 099 A1
DE 32 42 486 A1
DE 32 40 775 A1
DE 32 05 905 A1
DE 29 40 136 A1
DE 27 58 122 A1
US 47 82 120
US 38 90 292
EP 22 399 B1
EP 11 806 B1

Patents Abstracts of Japan: 63-35676 A. C-511,
July 13, 1988 Vol.12/No.248;
57-185308 A.C-149, Feb. 04, 1983 Vol. 7/No.28;
58-149911 A.C-197, Nov. 30, 1983 Vol. 7/No.268;
Chem.Abstr. 1969, in Ref.: 70:58651z;
CPJ-Profile Booklet 1988, in Ref.: 88-081675/12,
JP 63-207897 Ref. in Abstr.Profile 88-282750/40;
IT 794464 kRef.in CA 1959, 7D:5865z;

54 Wässrige Klebstofflösung ohne organisches Lösungsmittel

57 Die Erfindung stellt neue wässrige Klebstofflösungen ohne
organisches Lösungsmittel zur Verfügung, welche keine
Trübung zeigen, aber die vom Verbraucher gewünschte
fühlbare Klebrigkeit aufweisen.

Diese Lösungen enthalten als klebende Komponente Misch-
polymerisate aus Acryl- und/oder Methacrylsäure, einer
damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Ver-
bindung, wie Vinylacetat, und einem copolymerisierbaren
monomeren Tensid, wie Polyoxyethylenglykolallylether.

Die Klebstofflösungen lassen sich in einfacher Weise her-
stellen, indem man eine wässrige Lösung des Tensids vorlegt
und die mit NaOH teilneutralisierte Acryl- und/oder Metha-
crylsäure in Form einer wässrigen Lösung sowie die copoly-
merisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung im Verlauf
einiger Stunden zuspäist. Die Umsetzung wird zweckmäßig
bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 85°C durchgeführt.
Bei höheren Monomerkonzentrationen können Molekularge-
wichtsregler, wie Polyglykole und/oder deren Acetate, im
Reaktionsansatz mitverwendet werden. Auf diese Weise läßt
sich der Feststoffgehalt der Klebstofflösung in einfacher
Weise auf einen gewünschten Wert einregeln.

DE 40 24 192 A 1

Beschreibung

Gängige Klebstofflösungen enthalten die klebende Komponente, wie z. B. Mischpolymerisate aus Acrylsäure und Vinylacetat, in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln, die nach dem Auftrag der Klebstofflösung relativ schnell verdampfen und so auf dem Substrat einen Klebfilm bilden. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Äthanol, Aceton und Methylacetat.

Im Hinblick auf umweltfreundliches Verhalten und auch aus Kostengründen besteht in neuerer Zeit die Tendenz, Klebstofflösungen auf rein wäßriger Basis zu entwickeln. So wurden alkalilösliche Dispersionen von Polymethacrylaten und Polyacrylaten durch Zusatz von NaOH neutralisiert, wodurch durchscheinende, wenn auch nicht vollständig klare Lösungen erhalten werden konnten, welche allerdings den Nachteil aufweisen, daß sie keine fühlbare Klebrigkeit (tackiness) haben und daher dem Endverbraucher nicht die Gewißheit vermitteln, daß er tatsächlich einen Klebstoff in Händen hat. Die leichte Trübung der Lösung ist überdies ein Indiz dafür, daß die Klebstoffkomponente nicht wirklich in Lösung gegangen ist, sondern als semikolloidale Lösung vorliegt.

Eine andere wäßrige Klebstofflösung auf der Basis von Polyurethanen zeigt Mängel in der Lagerstabilität, was sich in Gelbfärbverfärbung, Trübung und Abnahme der Viskosität bemerkbar macht. Außerdem haben Versuche gezeigt, daß die Klebfestigkeit mit der Zeit allmählich abnimmt.

Es besteht daher ein Bedarf an einer rein wäßrigen Klebstofflösung, welche die vorstehenden Nachteile der bekannten und auf dem Markt befindlichen Präparate nicht aufweist.

Dieses technische Problem wird erfindungsgemäß auf neuartige und überraschende Weise dadurch gelöst, daß als aktive Klebstoffkomponente ein Mischpolymerisat auf der Basis von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, einer damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung und einem copolymerisierbaren monomeren Tensid eingesetzt wird, wobei sich dieses Mischpolymerisat direkt in einem rein wäßrigen Medium herstellen läßt, so daß beim Polymerisieren eine fertige Klebstofflösung erhalten wird.

Diese neuen wäßrigen Klebstofflösungen lassen sich mit den verschiedensten Feststoffgehalten herstellen, beispielsweise mit Feststoffgehalten von 32 Gewichtsprozent, aber auch mit wesentlich höheren Feststoffgehalten von 45 Gewichtsprozent.

Sie bieten gegenüber den bisher bekannten wäßrigen Klebstofflösungen entscheidende Vorteile. So bilden sie klare Lösungen, die auch die vom Verbraucher gewünschte fühlbare Klebrigkeit aufweisen, sich aber trotzdem lagerstabil verhalten und zu guten Endklebefestigungen führen. Besonders erwünscht ist die Variationsmöglichkeit im Feststoffgehalt, da sich hierdurch die Wasserkonzentration insgesamt verringern läßt und somit auch die Gefahr einer Welligkeit beim Verkleben von Papier geringer wird. Die wäßrigen Lösungen wirken außerdem wie ein Schnellkleber.

Als mit der Acrylsäure oder Methacrylsäure copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung eignet sich insbesondere Vinylacetat.

Andere für diesen Zweck einsetzbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind C_{1-10} - und insbesondere C_{1-4} -Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sowie Acrylamid bzw. Methacrylamid und deren Derivate, z. B. N-substituierte (Meth)Acrylamide, wie 3-Acrylamido-3-methylbuttersäure und Diacetonacrylamid.

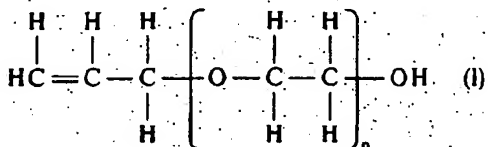
Ferner eignen sich Acrylatverbindungen der nachstehenden Art: Sulfoethylmethacrylat, Ethyltriglykol(meth)acrylat, Butylglykol(meth)acrylat, Trimethylammoniummethylmethacrylatchlorid, Trimethylammoniummethylacrylatchlorid, Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Ethyldiglykol(meth)acrylate, Hydroxy- C_{1-10} -alkylester der (Meth)acrylsäure, vorzugsweise Hydroxy- C_{1-4} -alkylester, wie Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxymethylacrylat.

Auch Vinylpyrrolidon und seine Derivate können als copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung eingesetzt werden.

Schließlich kann man auch Styrolsulfonsäure, Dibutylfumarat und/oder Dibutylmaleinat für die Copolymerisierung mit Acryl- und/oder Methacrylsäure verwenden.

Als copolymerisierbares monomeres Tensid kann jede Verbindung eingesetzt werden, welche in einem Molekülteil eine copolymerisierbare Doppelbindung aufweist und außerdem in Wasser ausreichende Oberflächenaktivität zeigt.

Als besonders geeignet haben sich in der Praxis Polyoxyethylenglykolallylether der nachstehenden Formel I erwiesen, wobei n einen Wert im Bereich von 4 bis 24 hat.



Sehr zweckmäßig leitet sich das Mischpolymerisat von einem Gemisch solcher Polyoxyethylenglykolallylether mit unterschiedlicher Anzahl von Oxyethylengruppen im Molekül ab, wobei Gemische aus

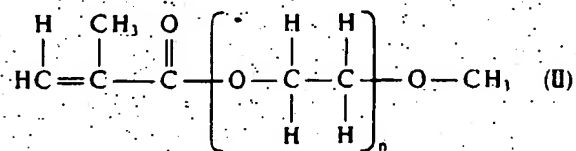
a) Polyoxyethylenglykolallylethern mit 4 bis 10, vorzugsweise mit 4 bis 8 und insbesondere mit 4 bis 6 Oxyethylengruppen im Molekül und

b) Polyoxyethylenglykolallylethern mit 10 bis 24, vorzugsweise mit 14 bis 24, besonders bevorzugt mit 18 bis 24 und insbesondere mit 20 bis 24 Oxyethylengruppen im Molekül

zu besonders günstigen Ergebnissen führen.

Optimal arbeitet man mit Gemischen aus einem Polyoxyethylenglykolallylether mit 4 Oxyethylengruppen und einem Polyoxyethylenglykolallylether mit 20 bis 24 und insbesondere im Schnitt 23,5 Oxyethylengruppen im Molekül, wobei beide Alkoholtypen zweckmäßig im Gewichtsverhältnis 1 : 1 eingesetzt werden.

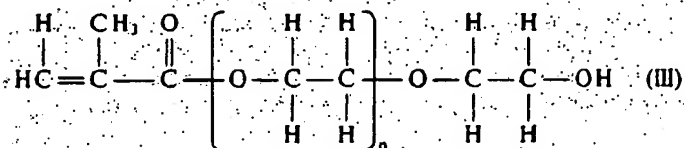
Andere günstige copolymerisierbare monomere Tenside sind die Methoxy-polyoxyethylenglykol-methacrylate der nachstehenden Formel II



in der n einen Wert von 2 bis 50 und vorzugsweise von 4 bis 24 hat.

Sehr zweckmäßig verwendet man Gemische von Verbindungen der Formel (II) mit einer unterschiedlichen Anzahl von Oxyethylengruppen im Molekül, wobei die kürzerkettigen Verbindungen 4 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 und insbesondere 4 bis 6 Oxyethylengruppen im Molekül enthalten, während in den längerkettigen Verbindungen der Formel (II) 10 bis 24, vorzugsweise 14 bis 24, besonders bevorzugt 18 bis 24 und insbesondere 20 bis 24 Oxyethylengruppen im Molekül vorhanden sind.

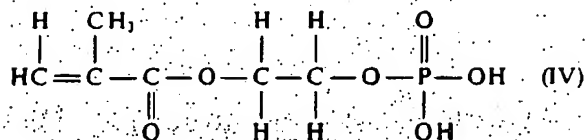
Auch ethoxylierte Hydroxyethylmethacrylate der nachstehenden Formel III



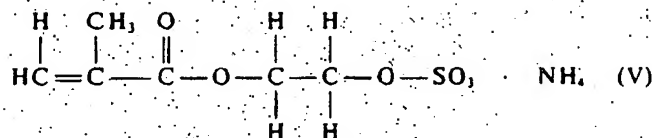
in der n einen Wert von 2 bis 50 hat, sind geeignet.

Von den Tensiden der Formel III werden solche bevorzugt, bei denen n einen Wert im Bereich von 2 bis 30 und insbesondere im Bereich von 2 bis 10 hat.

Weitere geeignete copolymerisierbare monomere Tenside sind der Mono(methacryloyloxyethyl)phosphorsäureester der nachstehenden Formel IV



sowie Salze eines solchen Esters, ferner das Ammoniumsalz der Methacryloyloxyethylschwefelsäure der nachstehenden Formel V



Außerdem eignen sich propoxylierte Hydroxypropylacrylate und -methacrylate mit 2, 4 oder 6 Oxypropylengruppen im Molekül als copolymerisierbare Tenside.

Weiter können für diesen Zweck Addukte von Maleinsäureanhydrid mit einem Nonylphenolpolyglykolether verwendet werden, wobei die Polyglykoletherkomponente 4 bis 30 Oxyethylengruppen im Molekül enthält.

Als copolymerisierbare Tenside geeignet sind ferner Polypropylenglykolmonoacrylate und/oder -methacrylate mit 2 bis 50 Oxypropylengruppen im Molekül sowie Polyethylenglykolacrylate und/oder -methacrylate mit 2 bis 50 Oxyethylengruppen im Molekül.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit des copolymerisierbaren monomeren Tensids in der Reaktionsmischung die Polymerisationsreaktion verlangsamt und dadurch ihren Ablauf leichter beherrschbar macht, so daß das Durchschnittsmolekulargewicht (K-Wert) des Mischpolymerisats in gewünschter Weise eingestellt werden kann. Dabei läßt sich jedoch vermeiden, daß kolloidale Polymerlösungen entstehen, welche immer einen gewissen Trübungsgrad aufweisen. Vielmehr ist die das gebildete Mischpolymerisat enthaltende Klebstofflösung gemäß der Erfindung immer klar.

Die neuen wäßrigen Klebstofflösungen der Erfindung lassen sich auf einfache Weise herstellen, indem man eine wäßrige Lösung des ausgewählten copolymerisierbaren monomeren Tensids vorlegt und dann eine wäßrige Lösung von mit NaOH teilneutralisierter Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, eine copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung, wie z. B. Vinylacetat, und eine wäßrige Lösung eines Radikalinitiators zusetzt.

Die Zusp eisungsgeschwindigkeit dieser Komponenten zur wäßrigen Vorlage des Tensids beträgt zweckmäßig 4 bis 6 Stunden.

Die Polymerisationsreaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 85° C, zweckmäßig im Bereich von 78 bis 82° C und insbesondere bei ca. 80° C durchgeführt.

Er kann jeder übliche Reaktionskessel mit Rücklaufeinrichtung für verdampfende Komponenten verwendet werden. Sehr geeignet sind Reaktionskessel mit mehreren Kühlstufen und einer zusätzlichen Kühlung im Deckel.

Als Radikalinitiator wird üblicherweise Kaliumpersulfat in Mengen von 0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch, verwendet.

Die copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung, wie z. B. Vinylacetat, kann auch der wäßrigen Lösung der teilneutralisierten Acrylsäuren und/oder Methacrylsäure zugemischt und diese Mischung insgesamt in die vorgelegte wäßrige Tensidlösung eingespeist werden. Es muß jedoch unbedingt darauf geachtet werden, daß stets eine wäßrige Tensidlösung vorgelegt wird, um sicherzustellen, daß die copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung, wie z. B. Vinylacetat, sowie die Acrylsäure und/oder Methacrylsäure trotz des Fehlens eines organischen Lösungsmittels tatsächlich in das sich bildende Mischpolymerisat eingebaut werden. Gewünschtenfalls kann eine Teilmenge an z. B. Vinylacetat auch von Anfang an in der vorgelegten wäßrigen Tensidlösung vorhanden sein.

Das in der Vorlage vorhandene monomere Tensid wirkt während des Polymerisationsvorganges auch als Antischaummittel, insbesondere wenn es Komponenten mit einer relativ geringen Anzahl von Oxyethylengruppen im Molekül enthält.

Das Polymerisationsverfahren läßt sich in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionskomponenten und gegebenenfalls unter Zusatz von Reglern für das Molekulargewicht so steuern, daß Klebstofflösungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten gebildet werden. Diese Möglichkeit ist wesentlich, um Klebstofflösungen zur Verfügung stellen zu können, die für verschiedene Klebvorgänge bzw. Klebtechniken jeweils optimal sind, ohne daß die Notwendigkeit einer nachträglichen Verdünnung mit Wasser oder der Aufkonzentrierung durch Wasserentzug besteht.

Für die Herstellung einer Klebstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 32 Gewichtsprozent werden die Komponenten beispielsweise in den folgenden Menge angewendet, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung:

a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure	19 bis 21 Gewichtsprozent
b) NaOH	0,5 bis 4 Gewichtsprozent
c) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung	8 bis 12 Gewichtsprozent
d) monomeres Tensid	0,1 bis 20 Gewichtsprozent
e) Radikalinitiator	0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent
f) Wasser	Rest zu 100 Gewichtsprozent

Für die Herstellung einer Klebstofflösung mit einem wesentlich höheren Feststoffgehalt von 45 Gewichtsprozent werden die Komponenten hingegen beispielsweise in den folgenden Mengen angewendet, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung:

a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure	20 bis 24 Gewichtsprozent
b) NaOH	0,5 bis 4 Gewichtsprozent
c) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung	12 bis 16 Gewichtsprozent
d) monomeres Tensid	0,1 bis 20 Gewichtsprozent
e) Radikalinitiator	0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent
f) Molekulargewichtsregler	1 bis 20 Gewichtsprozent
g) Wasser	Rest zu 100 Gewichtsprozent

In diesem Fall wird ein Molekulargewichtsregler mitverwendet, um zu vermeiden, daß sich infolge der höheren Konzentrationen an Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und der copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung, wie z. B. Vinylacetat, Mischpolymerisate mit einem zu hohen Molekulargewicht bilden und dadurch die höher konzentrierten Lösungen zu viskos werden.

Als Regler für das Molekulargewicht eignen sich beispielsweise Polyglykole, wie Triethylenglykol, oder Ester solcher Glykole, wie Triethylenglykoldiacetat.

Ferner kommen als Regler für das Molekulargewicht und/oder zur Verbesserung der Eigenschaften des Reaktionsprodukts in der Lösung Vertreter von Verbindungen in Betracht, welche aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind: Alkylphenolpolyglykoether mit 10 bis 200 und insbesondere bis zu 30 Oxyethylengruppen im Molekül, wie ein Nonylphenolpolyglykoether; Polyglykole mit Molekulargewichten im Bereich von 200 bis 20 000; Glycerin und Glycerinderivate, insbesondere Glycerindi- und triacetat, Glycytrintri-oxyethylether und Glycerinetheracetat; Alkylphenolethoxylate und Alkylphenolethersulfate; Dodecylbenzolsulfonate und Na-Xylolsulfonat; Phosphatester und Triethylcitrat.

Der Regler wird der vorgelegten wäßrigen Tensidlösung und/oder der Einspeisung der übrigen Monomeren (z. B. Acrylsäure und/oder Vinylacetat) zugesetzt.

Den erfindungsgemäßen wäßrigen Klebstofflösungen können wahlweise auch noch Zusatzstoffe beigemischt werden, um bestimmte Hafteigenschaften zu erzielen; beispielsweise Tenside, welche nicht in die Klebstoffkom-

ponente mit einpolymerisiert werden, sowie wasserlösliche Weichmacher.
Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Ein 1 l.fassender Vierhalsrundkolben, der mit zwei Tropftrichtern, Rührer, Thermometer und Rückflußkühler ausgestattet ist, wird mit 470 g Wasser sowie mit

5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 4 EO und (Tensid-Monomer)

5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 24 EO (EO = Oxyethylengruppe) (Tensid-Monomer)

beschickt. Der eine Tropftrichter enthält 196 g Acrylsäure, 80 g Wasser, 56 g NaOH (20%ig) und 84 g Vinylacetat. Der andere Tropftrichter enthält eine Lösung von 4 g Kaliumpersulfat in 100 g Wasser. Das im Reaktionskolben vorgelegte Wasser mit dem Tensid-Monomer wird unter Rühren auf 0°C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur fließen aus beiden Zulaufgefäßen die Lösungen innerhalb von 4 Stunden zu. Es schließt sich eine Nachpolymerisationszeit von 1 Stunde an. Dann wird abgekühlt. Es wird eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 32% erhalten.

Das Polymerisat hat einen K-Wert von 48.

Beispiel 2

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, legt jedoch 340 g

Wasser, 5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 4 EO und
5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 24 EO

und 60 g Triethylenglykol vor.

Der Zulauf I besteht aus 226 g Acrylsäure, 40 g Wasser, 60 g NaOH (20%ig) und 144 g Vinylacetat. Zulauf II besteht aus 6 g Kaliumpersulfat in 114 g Wasser. Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45%. Das Polymerisat hat einen K-Wert von 40.

Beispiel 3

Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, legt jedoch als Regler in der Tensidlösung 60 g Triethylenglykoldiacetat vor. Die Zuläufe bestehen aus den gleichen Komponenten wie in Beispiel 2.

Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45% und einem K-Wert von 35.

Beispiel 4

Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, verwendet jedoch die folgenden Regler in der Tensidlösung:

- a) Glycerindiacetat
- b) Glycerintriacetat
- c) Triethylenglykoldiacetat

Die jeweils erhaltene Polymerlösung ist klar und hat einen Feststoffgehalt von 45%.

Beispiel 5

Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser, 10 g ethoxyliertes Hydroxyethylmethacrylat ($n=4,5$ EO) und 60 g Triethylenglykoldiacetat vor.

Die Zuläufe bestehen aus den gleichen Komponenten wie in Beispiel 2 angegeben.

Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45%.

Beispiel 6

Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser, 10 g Polyethylenglykolmonomethacrylat ($n=6$ EO) und 60 g Triethylenglykoldiacetat vor.

Die Zuläufe bestehen aus den gleichen Komponenten wie in Beispiel 2 angegeben. Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45%.

Beispiel 7

Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser, 10 g Mono(methacryloyloxyethyl)phosphorsäureester und 60 g Triethylenglykoldiacetat vor.

Die Zuläufe bestehen aus den gleichen Komponenten wie in Beispiel 2 angegeben.

Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45%.

Beispiel 8

Man arbeitet wie vorstehend beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser,

- 5 5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 4 EO und
5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 23,5 EO
60 g Triethylenglykoldiacetat und 40 g Vinylacetat vor.

Der Zulauf I besteht aus 226 g Acrylsäure, 40 g Wasser, 60 g NaOH (20%ig) und 104 g Vinylacetat. Zulauf II besteht aus 6 g Kaliumpersulfat in 114 g Wasser.

Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45% und einem K-Wert von 80.

Beispiel 9

- 15 Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch wird die Reaktionstemperatur auf 70°C begrenzt.
Es wird eine klare hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45% erhalten, die einen K-Wert von 88 aufweist.

Beispiel 10

- 20 Herstellung einer wäßrigen Klebstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 32 Gewichtsprozent im industriellen Maßstab.

Es wird ein Reaktionskessel mit Mehrstufenkühlung und einem Fassungsvermögen für einen Reaktionsansatz von 5 Tonnen verwendet.

- 25 Die Zusammensetzung ist wie folgt:

Vorlage:

1 Gew.-% Tensidmischung aus 0,5 Gew.-% Polyoxyethylenglykolallylether der Formel I ($n=4$) und 0,5 Gew.-% Polyoxyethylenglykolallylether der Formel I ($n=23,5$), gelöst in 47 Gew.-% Wasser

- 30 Monomerzulauf:

- a) 19,6 Gew.-% Acrylsäure, teilneutralisiert mit 5,6 Gew.-% 20prozentiger NaOH, in 8 Gew.-% Wasser
b) 8,4 Gew.-% Vinylacetat

- 35 Radikalinitiator:

0,4 Gew.-% Kaliumpersulfat in 10,0 Gew.-% Wasser.

Die Reaktionsmischung wird während der Polymerisation auf 80°C gehalten. Die Polymerisationsdauer beträgt einschließlich Nachpolymerisation insgesamt 5 Stunden.

- 40 Die erhaltene wäßrige Klebstofflösung hat einen K-Wert von 48.

Beispiel 11

- 45 Herstellung einer wäßrigen Klebstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 45 Gew.-% im industriellen Maßstab.

Es wird der gleiche Reaktionskessel wie in Beispiel 10 verwendet.

Die Zusammensetzung des Reaktionsansatzes ist wie folgt:

Volage

- 50 1 Gew.-% Tensidmischung wie in Beispiel 10, gelöst in 34 Gew.-% Wasser, sowie 6 Gew.-% Triethylenglykol als Regler für das Molekulargewicht

Monomerzulauf:

- 55 a) 22,6 Gew.-% Acrylsäure, teilneutralisiert mit 6 Gew.-% 20prozentiger NaOH, in 4 Gew.-% Wasser
b) 14,4 Gew.-% Vinylacetat

Radikalinitiator:

0,6 Gew.-% Kaliumpersulfat in 11,4 Gew.-% Wasser.

- 60 Die Umsetzung wird wie in Beispiel 10 durchgeführt und sie führt zu einer Klebstofflösung mit einem K-Wert von 35.

Beispiel 12

- 65 Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben legt jedoch 340 g Wasser,

5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 4 EO und
5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 24 EO und

60 g Triethylenglykoldiacetat vor.

Der Zulauf I besteht aus 226 g Acrylsäure, 40 g Wasser, 60 g NaOH (20%ig), 120 g Vinylacetat und 24 g Phthalsäuremonomethylacryloylethylester. Zulauf II aus 6 g Kaliumpersulfat in 114 g Wasser.

Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45% und beachtenswerten Hafteigenschaften. Die Festigkeit der Metallklebung kann gesteuert werden.

Beispiel 13

Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser, 10 g Mono(methacryloyloxyethyl)phosphorsäureester und 60 g Triethylenglykoldiacetat vor.

Der Zulauf I besteht aus 226 g Acrylsäure, 40 g Wasser, 60 g NaOH (20%ig), 20 g Methylmethacrylat.

Zulauf II besteht aus 6 g Kaliumpersulfat in 138 g Wasser.

Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 36%.

Beispiel 14

Man arbeitet wie vorstehend beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser, 10 g ethoxyliertes Hydroxyethylmethacrylat ($n \approx 4,5$ EO) und 60 g Triethylenglykoldiacetat vor.

Der Zulauf I besteht aus 226 g Acrylsäure, 40 g Wasser, 60 g NaOH (20%ig) und 20 g Methylacrylat.

Zulauf II besteht aus 6 g Kaliumpersulfat in 138 g Wasser. Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 36%.

Beispiel 15

Man arbeitet wie vorstehend beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser,

5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 4 EO

5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 24 EO und

60 g Triethylenglykoldiacetat vor.

Der Zulauf I besteht aus 150 g Acrylsäure, 40 g Wasser, 60 g NaOH (20%ig), 144 g Vinylacetat und 76 g Vinylpyrrolidon.

Der Zulauf II besteht aus 6 g Kaliumpersulfat in 114 g Wasser.

Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45%.

Beispiel 16

Man arbeitet wie vorstehend beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser, 10 g Hydroxyethylmethacrylat-Ammoniumsulfat und 60 g Triethylenglykoldiacetat vor. Die Zulaufe bestehen aus den gleichen Komponenten wie in Beispiel 2 angegeben. Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45%.

Beispiel 17

Man arbeitet wie vorstehend beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser, 10 g Polypropylenglykolmonomethacrylat (6 Oxypropylgruppen) und 60 g Triethylenglykoldiacetat vor. Die Zulaufe bestehen aus den gleichen Komponenten wie in Beispiel 2 angegeben.

Man erhält eine fast klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45%.

Beispiel 18

Man arbeitet wie vorstehend beschrieben, legt jedoch 340 g Wasser, 10 g Methoxy-Polyethylenglykolmethacrylat (8 EO) und 60 g Triethylenglykoldiacetat vor.

Die Zulaufe bestehen aus den gleichen Komponenten wie in Beispiel 2 angegeben.

Man erhält eine fast klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45%.

Beispiel 19

Man arbeitet wie vorstehend angegeben, legt jedoch 340 g Wasser,

5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 4 EO

5 g Polyoxyethylenglykolallylether mit 24 EO und

60 g Triethylenglykoldiacetat vor.

Der Zulauf I besteht aus 226 g Acrylsäure, 40 g Wasser, 60 g NaOH (20%ig), 120 g Vinylacetat und 24 g Methylmethacrylat.

Der Zulauf II besteht aus 6 g Kaliumpersulfat in 114 g Wasser.

Man erhält eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45%.

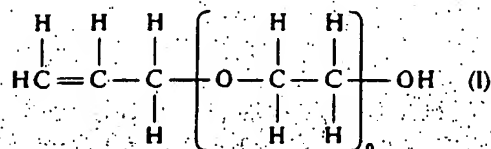
Beispiel 20

Man arbeitet wie vorstehend in Beispiel 1 angegeben, jedoch wird anstelle von Kaliumpersulfat als Initiator Azobisisamidinopropandihydrochlorid eingesetzt.

Es wird eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 32% erhalten. Der K-Wert beträgt 65.

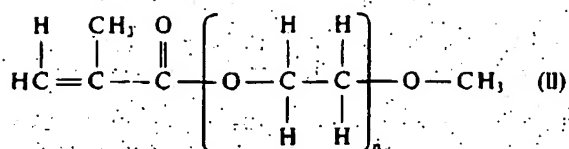
Patentansprüche

1. Wäßrige Klebstofflösung ohne Gehalt an organischem Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Klebstoffkomponente ein Mischpolymerisat aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, mindestens einer damit copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Verbindung und mindestens einem copolymerisierbaren monomeren Tensid enthält.
2. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Verbindung Vinylacetat enthält.
3. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Verbindung C_{1-10} Alkylester, vorzugsweise C_{1-4} -Alkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure enthält.
4. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Verbindung Acryl- und/oder Methacrylamid oder deren Derivate enthält.
5. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung N-substituierte (Meth)Acrylamide enthält.
6. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung 3-Acrylamido-3-methyl-buttersäure und/oder Diacetoneacrylamid enthält.
7. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung mindestens eine Acrylatverbindung der nachstehenden Gruppe enthält:
Sulfoethylmethacrylat, Ethyltriglykol(meth)acrylat, Butylglykol(meth)acrylat, Trimethylammoniummethacrylchlorid, Trimethylammoniummethacrylchlorid, Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethyl-ester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethyl-ester, Ethyldiglykol(meth)acrylat, Hydroxy- C_{1-10} -alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure.
8. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung Vinylpyrrolidon und/oder ein Derivat davon enthält.
9. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung Styrolsulfonsäure, Dibutylfumarat und/oder Dibutylmaleinat enthält.
10. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid einen Polyoxyethylenglykolallylether der nachstehenden Formel I



mit 4 bis 24 Oxyethylengruppen enthält ($n = 4$ bis 24).

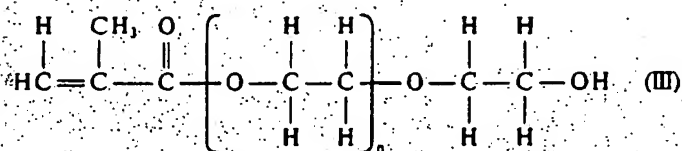
11. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid ein Gemisch aus Polyoxyethylenglykolallylethern mit einer unterschiedlichen Anzahl von Oxyethylengruppen im Molekül enthält.
12. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid ein Gemisch aus
 - a) Polyoxyethylenglykolallylethern mit 4 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 und insbesondere 4 bis 6 Oxyethylengruppen und
 - b) Polyoxyethylenglykolallylethern mit 10 bis 24, vorzugsweise 14 bis 24, besonders bevorzugt 18 bis 24 und insbesondere 20 bis 24 Oxyethylengruppen enthält.
13. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid ein Gemisch aus einem Polyoxyethylenglykolallylether mit 4 Oxyethylengruppen im Molekül und einem Polyoxyethylenglykolallylether mit 20 bis 24 und insbesondere 23,5 Oxyethylengruppen im Molekül enthält.
14. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid ein Gemisch aus einem Polyoxyethylenglykolallylether mit 4 Oxyethylengruppen im Molekül und einem Polyoxyethylenglykolallylether mit 20 bis 24 und insbesondere 23,5 Oxyethylengruppen im Molekül im Gewichtsverhältnis 1 : 1 enthält.
15. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid ein Methoxy-polyoxyethylenglykol-methacrylat der nachstehenden Formel (II)



mit 2 bis 50 Oxyethylengruppen im Molekül enthält ($n = 2$ bis 50):

16. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid eine Verbindung der Formel (II) mit 4 bis 24 und vorzugsweise im Molekül enthält, wobei die kürzerkettigen Verbindungen zweckmäßig 4 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 und insbesondere 4 bis 6 Oxyethylengruppen im Molekül enthalten, während in den längerkettigen Verbindungen der Formel (II) 10 bis 24, vorzugsweise 14 bis 24, besonders bevorzugt 18 bis 24 und insbesondere 20 bis 24 Oxyethylengruppen im Molekül vorhanden sind.

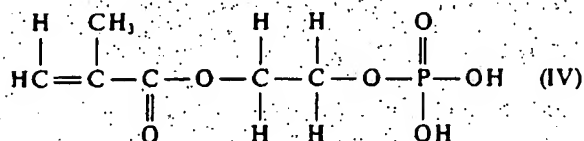
17. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid ein ethoxyliertes Hydroxyethylmethacrylat der nachstehenden Formel (III)



enthält ($n = 2$ bis 50).

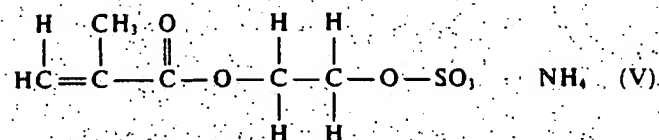
18. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid eine Verbindung der Formel (III) mit 2 bis 10 Oxyethylengruppen im Molekül enthält.

19. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid einen Mono(methacryloyloxyethyl)phosphorsäureester der nachstehenden Formel (IV)



und/oder ein Salz davon enthält.

20. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid das Ammoniumsalz der Methacryloyloxyethylschwefelsäure der nachstehenden Formel (V)



enthält.

21. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid ein propoxyliertes Hydroxypropylacrylat und/oder -methacrylat mit 2, 4 oder 6 Oxypropylengruppen enthält.

22. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid ein Addukt von Maleinsäureanhydrid mit einem Nonylphenolpolyglykolether mit 4 bis 30 Oxyethylengruppen im Molekül enthält.

23. Wäßrige Klebstofflösung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als copolymerisierbares monomeres Tensid ein Polypropylenglyk (monoacrylat und/oder -methacrylat mit 2 bis 50 Oxypropylengruppen und/oder ein Polyethylenglykolacrylat und/oder -methacrylat mit 2 bis 50 Oxyethylengruppen im Molekül enthält.

24. Verfahren zur Herstellung einer Klebstofflösung nach den Ansprüchen 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung des copolymerisierbaren monomeren Tensids vorlegt und die Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, welche mit NaOH neutralisiert worden ist, als wäßrige Lösung sowie die copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung und eine wäßrige Lösung eines Radikalinitiators im

Verlauf von vorzugsweise 4 bis 6 Stunden zusteigt.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Radikalinitiator Kaliumpersulfat ist und in einer Menge von 0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, angewendet wird.

26. Verfahren nach Anspruch 24 und 25, dadurch gekennzeichnet, daß die copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung mit der wäßrigen Lösung der teilneutralisierten Acrylsäure und/oder Methacrylsäure vermischt und diese Mischung in die vorgelegte wäßrige Lösung des Tensids eingespeist wird.

27. Verfahren nach Anspruch 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 85°C, vorzugsweise im Bereich von 78 bis 82°C und insbesondere bei 80°C durchgeführt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 24 bis 27 zur Herstellung einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 32 Gewichtsprozent, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in den folgenden Mengen angewendet werden, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung:

a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure	19 bis 21 Gewichtsprozent
b) NaOH	0,5 bis 4 Gewichtsprozent
c) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung	8 bis 12 Gewichtsprozent
d) monomeres Tensid	0,1 bis 20 Gewichtsprozent
e) Radikalinitiator	0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent
f) Wasser	Rest zu 100 Gewichtsprozent

29. Verfahren nach Anspruch 28 zur Herstellung einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 32 Gewichtsprozent, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten der nachstehenden Art und in den nachstehenden Mengen angewendet werden, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung:

a) Acrylsäure	19 bis 21 Gewichtsprozent
b) NaOH	0,5 bis 4 Gewichtsprozent
c) Vinylacetat	8 bis 12 Gewichtsprozent
d) Polyoxyethylenglykolallylether	0,1 bis 5 Gewichtsprozent
e) Kaliumpersulfat	0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent
f) Wasser	Rest zu 100 Gewichtsprozent

30. Verfahren nach Anspruch 24 bis 27 zur Herstellung einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 45 Gewichtsprozent, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in den folgenden Mengen angewendet werden, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung:

a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure	20 bis 24 Gewichtsprozent
b) NaOH	0,5 bis 4 Gewichtsprozent
c) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung	12 bis 16 Gewichtsprozent
d) monomeres Tensid	0,1 bis 20 Gewichtsprozent
e) Radikalinitiator	0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent
f) Molekulargewichtsregler	1 bis 20 Gewichtsprozent
g) Wasser	Rest zu 100 Gewichtsprozent

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß der Molekulargewichtsregler ein Polyglykol, insbesondere Triethylenglykol und/oder Propylenglykol ist.

32. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß der Molekulargewichtsregler Triethylenglykoldiacetat ist.

33. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der nachstehenden Gruppe als Molekulargewichtsregler und/oder zur Verbesserung der Eigenschaften des Reaktionsprodukts in der Lösung eingesetzt wird: Alkylphenolpolyglykolether mit 10 bis 200, insbesondere bis zu 30 Oxyethylengruppen im Molekül, wie ein Nonylphenylpolyglykolether; Polyglykole mit Molekulargewichten im Bereich von 200 bis 20 000; Glycerin und Glycerinderivate, insbesondere Glycerindi- und -triacetat, Glycerintrioxyethylether und Glycerinetheracetat, Alkylphenolethoxylate und Alkylphenolethersulfate; Dodecylbenzolsulfonate und Na-Xylolsulfonat; Phosphatester; Triethylcitrat.

34. Verfahren nach Anspruch 30 zur Herstellung einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 45 Gewichtsprozent, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten der nachstehenden Art und in den nachstehenden Mengen angewendet werden, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung:

DE 40 24 192 A1

- a) Acrylsäure
- b) NaOH
- c) Vinylacetat
- d) Polyoxyethylenglykolallylether
- e) Kaliumpersulfat
- f) Triethylenglykol
- g) Wasser

20 bis 24 Gewichtsprozent
0,5 bis 4 Gewichtsprozent
12 bis 16 Gewichtsprozent
0,1 bis 5 Gewichtsprozent
0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent
4 bis 20 Gewichtsprozent
Rest zu 100 Gewichtsprozent

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

— Leerseite —